

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2529299号

(45) 発行日 平成 8 年(1996) 8 月28日

(24) 登録日 平成 8 年(1996) 6 月14日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 211/54			C 0 7 C 211/54	
211/57			211/57	
213/08			213/08	
217/76			217/76	
255/58			255/58	

発明の数 2 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願昭62-266068	(73) 特許権者	999999999 株式会社リコー 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
(22) 出願日	昭和62年(1987)10月20日	(72) 発明者	島田 知幸 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株 式会社リコー内
(65) 公開番号	特開平1-85950	(72) 発明者	佐々木 正臣 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株 式会社リコー内
(43) 公開日	平成 1 年(1989) 3 月30日	(72) 発明者	橋本 充 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株 式会社リコー内
(31) 優先権主張番号	特願昭62-98393	(74) 代理人	弁理士 佐田 守雄 (外 1 名)
(32) 優先日	昭62(1987) 4 月21日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願昭62-142178		
(32) 優先日	昭62(1987) 6 月 9 日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		審査官	佐藤 修

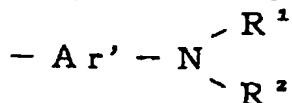
(54) 【発明の名称】 ジエチル芳香族化合物及びその製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (I)、

$$A-CH_2CH_2-Ar-CH_2CH_2-A \quad (I)$$

〔上式中、Arは置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基を表し、AはN-置換カルバゾリル基または

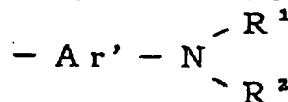
(ただし、Ar'は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基を表わし、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基である) を表わす〕で示されるジエチル芳香族化合物。

【請求項 2】 一般式 (II)、

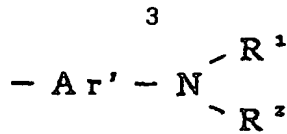
$$A-CH=CH-Ar-CH=CH-A \quad (II)$$

2

〔上式中、Arは置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基を表し、AはN-置換カルバゾリル基または

(ただし、Ar'は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基を表わし、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基である) を表わす〕で示されるオレフィン化合物を還元することを特徴とする一般式 (I)、
$$A-CH_2CH_2-Ar-CH_2CH_2-A \quad (I)$$

〔上式中、Arは置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基を表し、AはN-置換カルバゾリル基または



(ただし、Ar'は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基を表し、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基である)を表わす]で示されるジエチル芳香族化合物の製造法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 技術分野

本発明は新規なジエチル芳香族化合物及びその製造法に関し、電子写真用の有機光導電性材料として有用な材料を提供するものである。

#### 従来技術

従来、電子写真方式において使用される感光体の有機光導電性素材としてポリ-N-ビニルカルバゾールをはじめ数多くの材料が提案されている。

ここにいう「電子写真方式」とは一般に光導電性の感光体を、まず暗所で例えばコロナ放電などにより帯電せしめ、ついで露光部のみの電荷を選択的に放電させることにより静電潜像を得て、この潜像部をトナーなどを用いて現像手段で可視化して画像を形成するようにした画像形成法の一つである。このような電子写真方式における感光体に要求される基本的な特性としては、1)暗所において適当な電位に帯電されること、2)暗所における電荷の放電が少ないこと、3)光照射により速やかに電荷を放電すること、などが挙げられる。しかし、従来の光導電性有機材料はこれらの要求をかならずしも満足していないのが実状である。

一方、セレンや酸化亜鉛は光導電性無機材料として知られており、中でもセレンは広く実用に供されている。しかし、最近電子写真のプロセスの点から、感光体に対する種々の要求、即ち一例として前述の基本的特性に加えて、例えばその形状についても可撓性のあるベルト状の感光体などが要求されるようになってきている。しかし、セレンの場合は一般にこのような形状のものに作成することは困難である。

#### 目的

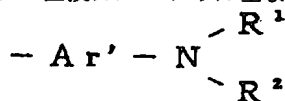
本発明の目的は上記のような感光体における光導電性素材の持つ欠点を除去した、特に光導電性素材として有用な新規なジエチル芳香族化合物及びその製造法を提供することである。

#### 構成

本発明の第1の発明は、一般式(I)、



[上式中、Arは置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基を表し、AはN-置換カルバゾリル基または



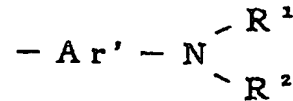
4

(ただし、Ar'は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基を表し、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基である)を表わす]で示されるジエチル芳香族化合物である。

第2の発明は、一般式(II)、

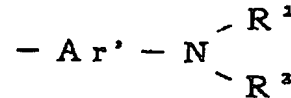


[上式中、Arは置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基を表し、AはN-置換カルバゾリル基または



(ただし、Ar'は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基を表し、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基である)を表わす]で示されるオレフィン化合物を還元することを特徴とする一般式(I)、A-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Ar-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-A (I)

[上式中、Arは置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基を表し、AはN-置換カルバゾリル基または



(ただし、Ar'は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基を表し、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基である)を表わす]で示されるジエチル芳香族化合物の製造法である。

上記一般式におけるArおよびAr'の芳香族炭化水素基としては置換もしくは無置換のフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基等があげられ、またはR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>における置換もしくは無置換のアルキル基としては低級アルキル基、ベンジル基等が、またアリール基としてはフェニル基、ビフェニル基等が、また置換基としては低級アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基等が例示できる。

本発明の一般式(I)で表わされるジエチル芳香族化合物は、一般式(II)で表わされるオレフィン化合物を、金属および金属塩、金属水素化合物又は接触水素添加用触媒で還元することにより得られる。

このうち、実用的、簡便な方法は、接触水素添加用触媒を使用する方法である。

接触水素添加用触媒の例としては、白金系、パラジウム系、ロジウム系、ニッケル系、コバルト系、チーグラ系触媒などを挙げることができる。触媒量は資料の5~20重量%が適当である。また反応容媒としては、エタノール、メタノール、ジオキサン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、N,N-ジメチルホルムアミド、トルエン、ベンゼンなどを挙げることができる。中でも試料の溶解度の点からジオキサ

ン、テトラヒドロフラン及びN,N-ジメチルホルムアミドが好適である。

反応温度及び水素圧は使用する触媒の反応性及び選択性によって広範囲に選択できるが、好ましくは室温、常圧で行う方が安全性、副反応制御という点で有利である。

尚、本発明で出発原料として用いられる一般式 (II) で表わされるオレフィン化合物は、ホスホン酸エステル化合物又はトリフェニルホスホニウム塩化合物とアルデヒド化合物との反応による謂ゆる変法ウィッチヒ (Wittig) 反応又はウィッチヒ (Wittig) 反応により製造できる。

次に実施例より本発明を更に詳細に説明する。

#### 実施例 1

1,4-ビス (4-N,N-ジフェニルアミノステリル) ベンゼン 2.50g をテトラヒドロフラン 50ml に溶かし、これに 5% パラジウム-炭素 0.25g を加え、19°C 水素圧 1 気圧で振とう式水素化装置で水素化した。水素化終了後セ

表 1 ジエチル芳香族化合物

ライトと共にろ過し、テトラヒドロフランを減圧下留去し、白色結晶を得た。これをシリカゲル-トルエンでカラムクロマト処理し、エタノール-酢酸エチルの混合溶媒から再結晶して白色針状結晶の 1,4-ビス [2-(4-N,N-ジフェニルアミノフェニル) エチル] ベンゼン 2.18g (収率 86.5%) を得た。融点は 162.5~163.5°C であった。

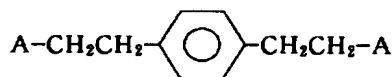
元素分析値 (%)

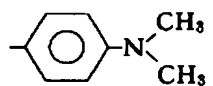
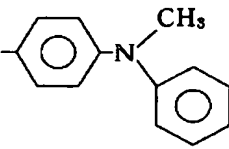
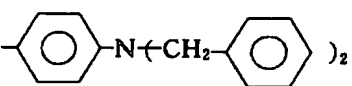
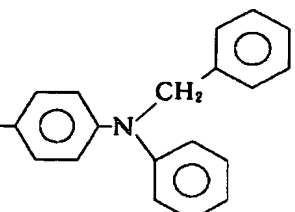
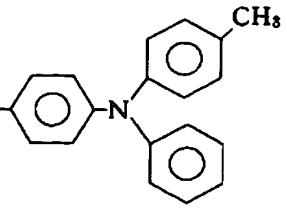
	C	H	N
10 実測値	88.95	6.64	4.30
C <sub>46</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> としての計算値	88.99	6.50	4.51

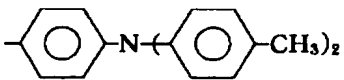
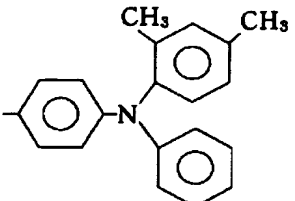
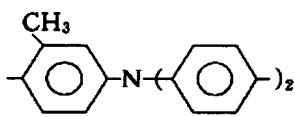
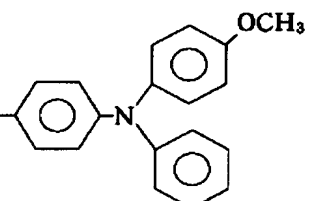
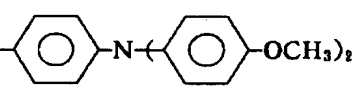
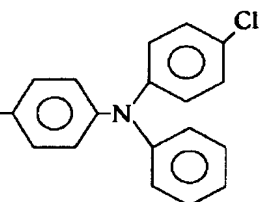
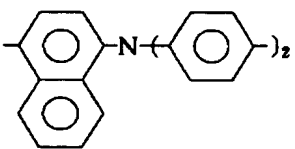
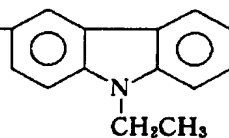
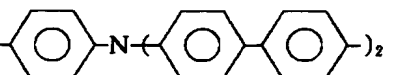
この赤外線吸収スペクトル (KBr錠剤法) を第 1 図に示したが、出発原料であるステリル化合物における 963 cm<sup>-1</sup> のトランスオレフィンの C-H 面外変角振動に基づく吸収の消失が認められた。

実施例 2~16

実施例 1 と同様に操作して下記の表 1 に示すジエチル芳香族化合物を得た。



実施例No	A	融点(°C)	元素分析値(%)実測値/計算値		
			C	H	N
2		163.7-165.0	83.90/83.82	8.71/8.66	7.40/7.52
3		131.5-132.5	87.21/87.05	7.28/7.31	5.44/5.64
4		127.0-128.2	88.50/88.71	7.10/7.15	4.05/4.14
5		125.5-127.0	88.90/88.85	6.79/6.83	4.16/4.32
6		92.5-95.0	88.80/88.84	6.85/6.84	4.09/4.32

実施例No.	A	融点(℃)	元素分析値(%)実測値/計算値		
			C	H	N
7		118.5-119.0	88.88/88.70	7.12/7.16	4.10/4.14
8		121.3-122.5	88.98/88.71	6.97/7.15	4.08/4.14
9		162.0-162.5	88.67/88.85	6.93/6.83	4.15/4.32
10		125.0-126.0	84.92/84.67	6.68/6.51	4.13/4.12
11		136.8-138.0	81.18/81.05	6.69/6.53	3.62/3.78
12		油状物	80.21/80.00	5.48/5.56	3.98/4.06
13		177.5-180.5	89.74/89.96	6.30/6.15	3.80/3.89
14		192.0-193.0	87.52/87.64	6.91/6.98	5.41/5.38
15		181.5-182.5	90.67/90.87	6.00/6.10	2.89/3.03

実施例No.	A	融点(°C)	元素分析値(%)実測値/計算値		
			C	H	N
16		223.0-225.0	86.10/85.93	5.60/5.72	8.12/8.35

## 実施例17

1,3-ビス(4-N,N-ジフェニルアミノステリル)ベンゼン3.00gをテトラヒドロフラン60mlに溶かし、これに5%パラジウム-炭素0.60gを加え、26°C水素圧1気圧で振とう式水素化装置で水素化した。水素化終了後セライトと共にろ過し、テトラヒドロフランを減圧下留去し、淡黄色結晶を得た。これを充填剤シリカゲル、展開溶媒トリエン-n-ヘキサン(1/27容積比)でカラムクロマト処理した後、エタノール-酢酸エチルの混合溶媒から再結晶して白色針状結晶の1,3-ビス〔2-(4-N,N-ジフェニルアミノフェニル)エチル〕ベンゼン2.5

7g(収率85.7%)を得た。融点は119.0~120.0°Cであった。

元素分析値(%)

	C	H	N
実測値	89.13	6.46	4.50
C <sub>46</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> としての計算値	88.99	6.50	4.51

この赤外線吸収スペクトル(KBr錠剤法)を第6図に示したが、出発原料であるステリル化合物における960cm<sup>-1</sup>のトランスオレフィンのC-H面外変角振動に基づく吸収の消失が認められた。

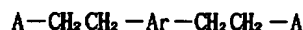
紫外吸収スペクトル  $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_2\text{CN}}$  299nm( $\epsilon$ .48000)

## 実施例 18~24

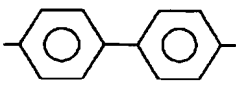
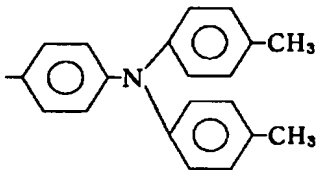
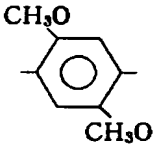
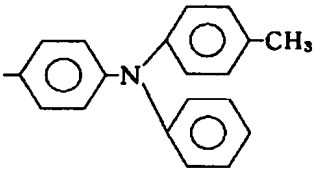
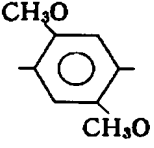
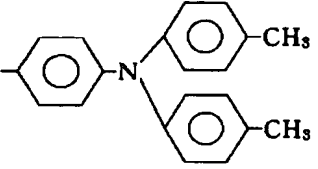
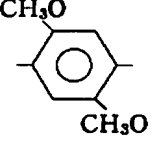
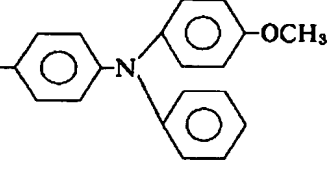
芳香族化合物を得た。

実施例17と同様に操作して下記の表2に示すジエチル

表2 ジエチル芳香族化合物

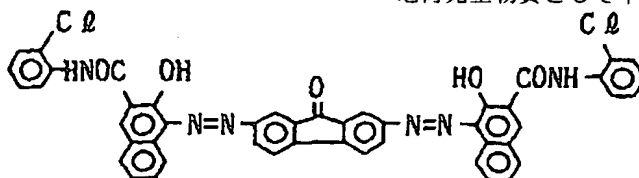


実施例No.	Ar	A	融点(°C)	元素分析値(%) 実測値/計算値		
				C	H	N
18			132.0~ 133.5	88.97/ 88.99	6.72/ 6.50	4.29/ 4.51
19			油状物	88.73/ 88.71	7.15/ 7.15	4.20/ 4.14
20			油状物	81.10/ 88.05	6.55/ 6.53	3.60/ 3.78

実施例	Ar	A	融点(°C)	元素分析値(%) 実測値/計算値		
				C	H	N
21			187.0~ 188.0	89.39/ 89.31	7.06/ 6.97	3.67/ 3.72
22			167.0~ 168.0	84.84/ 84.70	6.67/ 6.84	3.84/ 3.95
23			200.5~ 201.5	84.47/ 84.73	6.94/ 7.13	3.81/ 3.80
24			160.0	81.02/ 81.04	6.45/ 6.54	3.64/ 3.78

## 応用例 1

電荷発生物質として下記ビスアゾ化合物7.5部



及びポリエステル樹脂〔(株)東洋紡績製パイロン200〕の0.5%テトラヒドロフラン溶液500部をボールミル中で粉碎混合し、得られた分散液をアルミニウム蒸着ポリエステルフィルム上にドクターブレードで塗布し、自然乾燥して約1 $\mu$ m厚の電荷発生層を形成した。次に電荷輸送物質として実施例7の化合物2部をポリカーボネート樹脂〔(株)帝人製パンライトK-1300〕の10%テトラヒドロフラン溶液20部に溶解し、この溶液を前記電荷発生層上にドクターブレードで塗布し、80°Cで2分間、ついで120°Cで5分間乾燥して厚さ約20 $\mu$ mの電荷輸送層を形成した。

次にこうして得られた積層型電子写真感光体の可視域での感度を調べるため、この感光体に静電複写紙試験装置〔(株)川口電機製作所製SP428型〕を用い暗所で-6KVのコロナ放電を20秒間行なって帯電せしめた後、20秒

間暗減衰せしめ、この時の表面電位Vo(ボルト)を測定し、ついで感光体表面の照度が4.5luxになるようにタングステンランプ光を照射してその表面電位がVoの2/1になるまでの時間(sec)を求め、可視域での感度として半減露光量E1/2(lux·sec)を算出した。その結果、Voは-1223ボルト、またE1/2は1.23lux·secであった。

## 応用例 2

電荷輸送物質として実施例24の化合物を使用した以外は、応用例1と全く同じ操作を繰り返した。その結果、Voは-957ボルト、またE1/2は1.07lux·secであった。

## 効果

以上の説明から明らかなように、新規な化合物である本発明のジエチル芳香族化合物は電子写真用の有機光導電性材料として有効なものである。

【図面の簡単な説明】

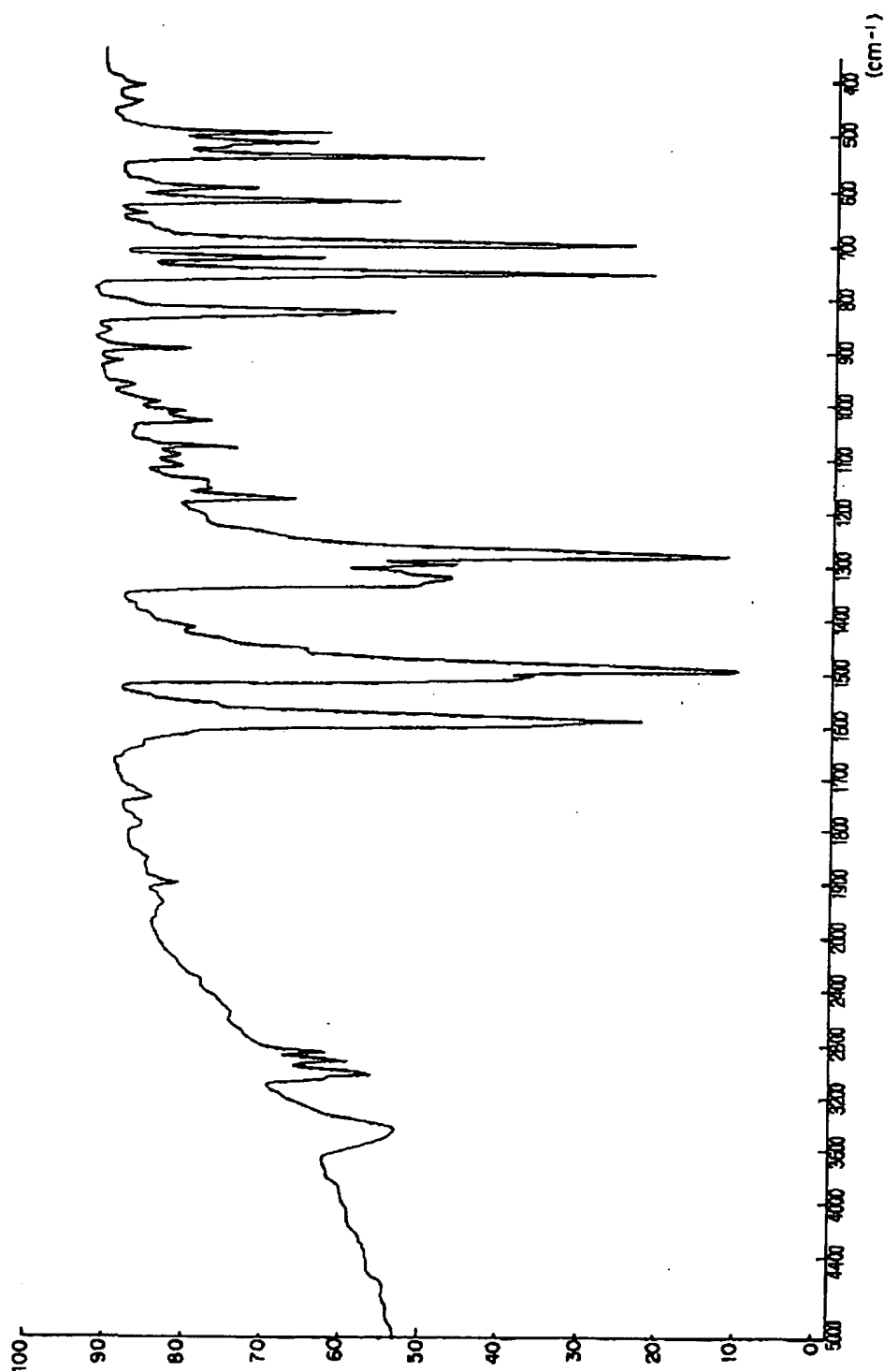
13

第1図は実施例1で得られたジエチル芳香族化合物；第2図は実施例7で得られたジエチル芳香族化合物；第3図は実施例11で得られたジエチル芳香族化合物；第4図は実施例14で得られたジエチル芳香族化合物；第5図は実施例15で得られたジエチル芳香族化合物；第6図は実

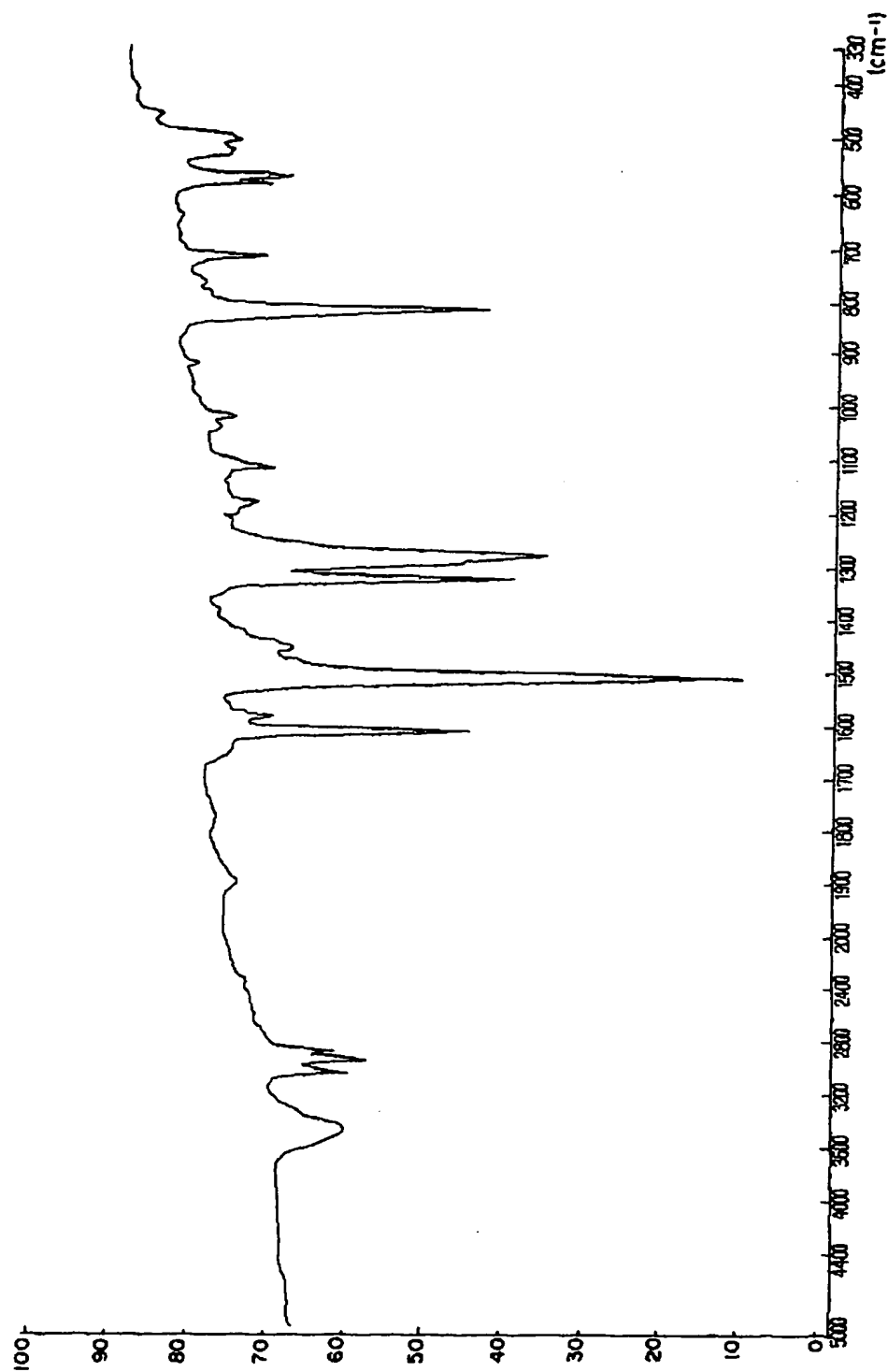
14

施例17で得られたジエチル芳香族化合物；第7図は実施例21で得られたジエチル芳香族化合物；及び第8図は実施例23で得られたジエチル芳香族化合物のそれぞれの赤外線吸収スペクトル（KBr錠剤法）図である。

【第1図】

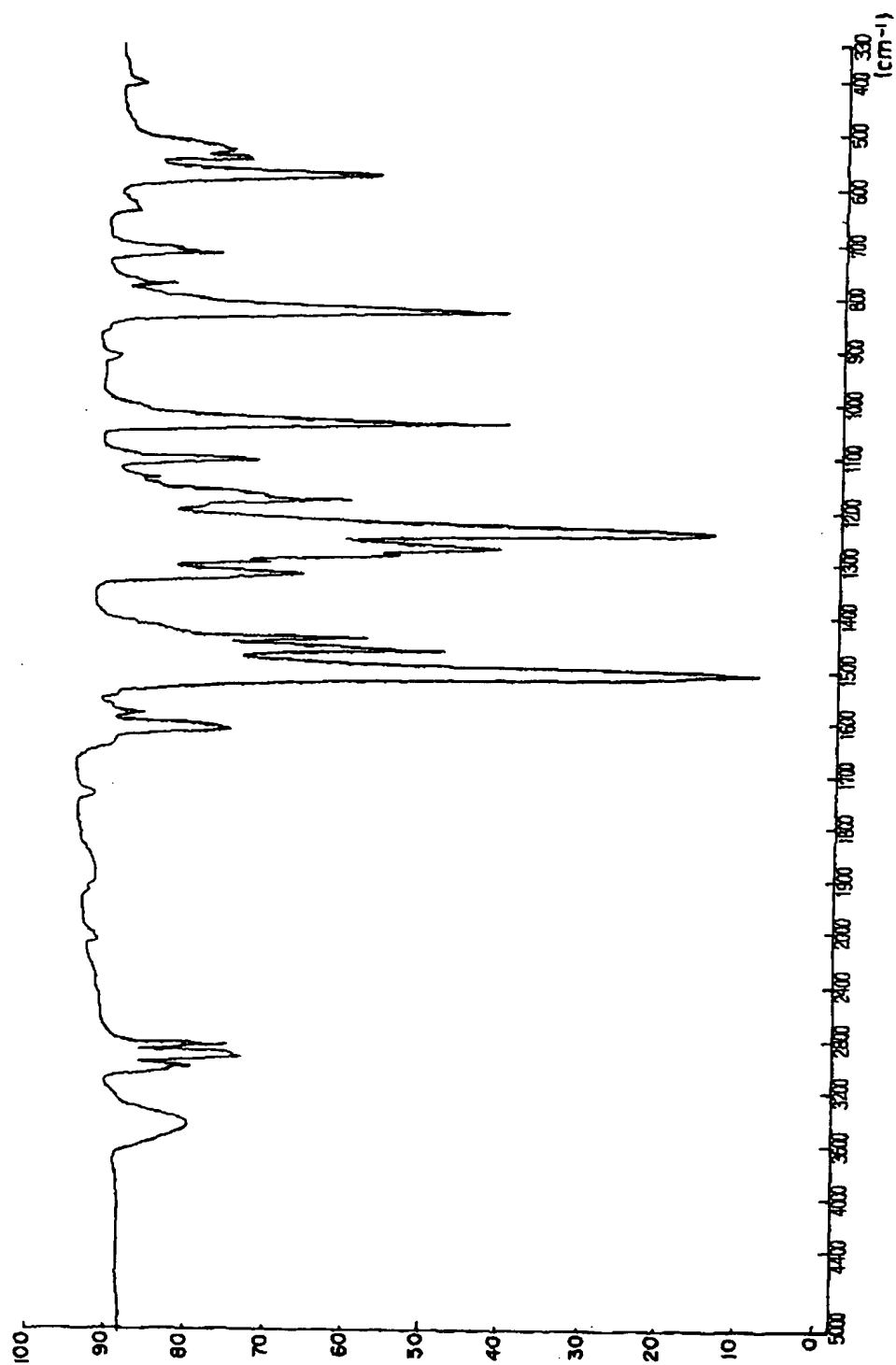


【第2図】

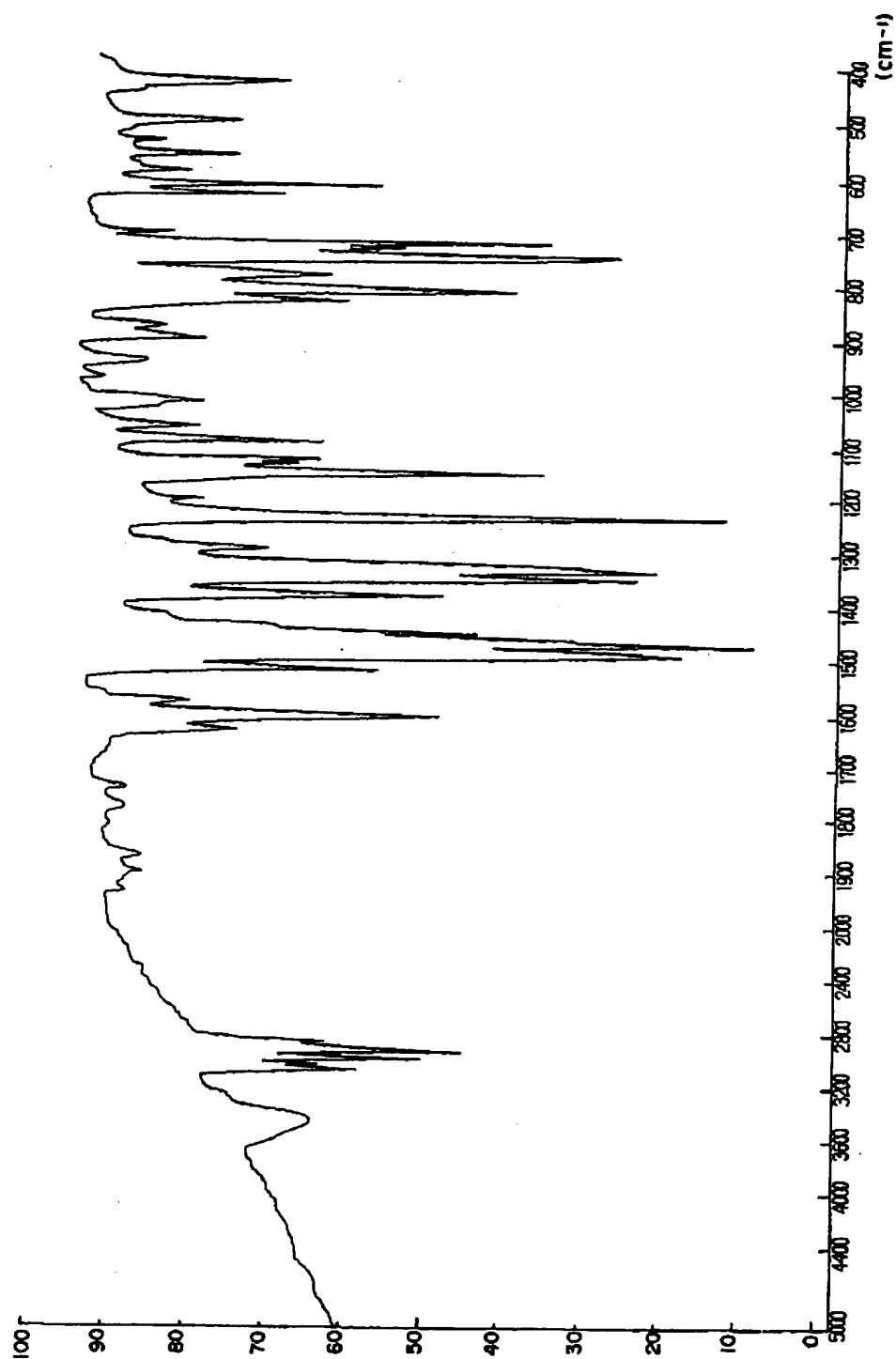




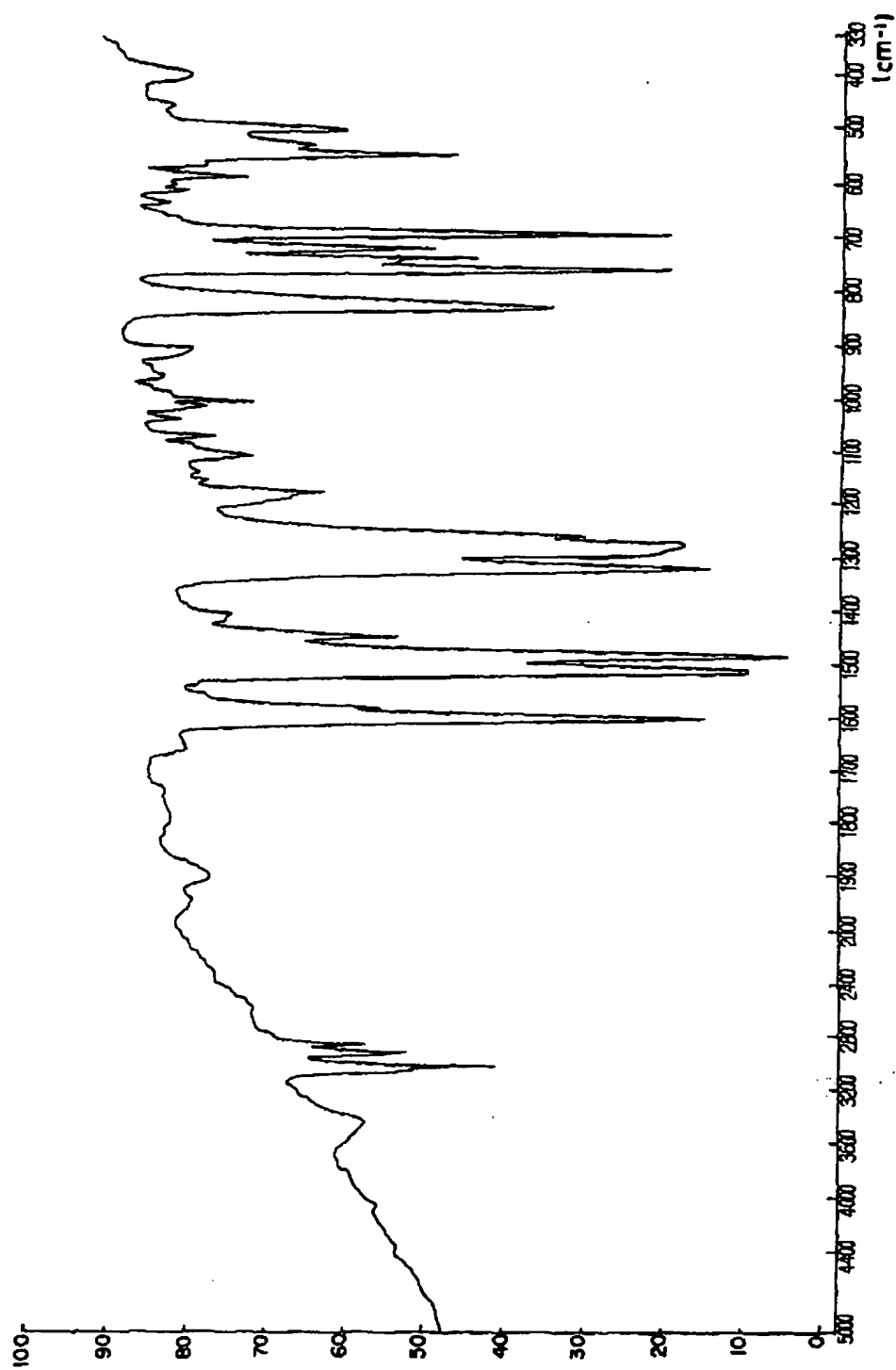
【第3図】



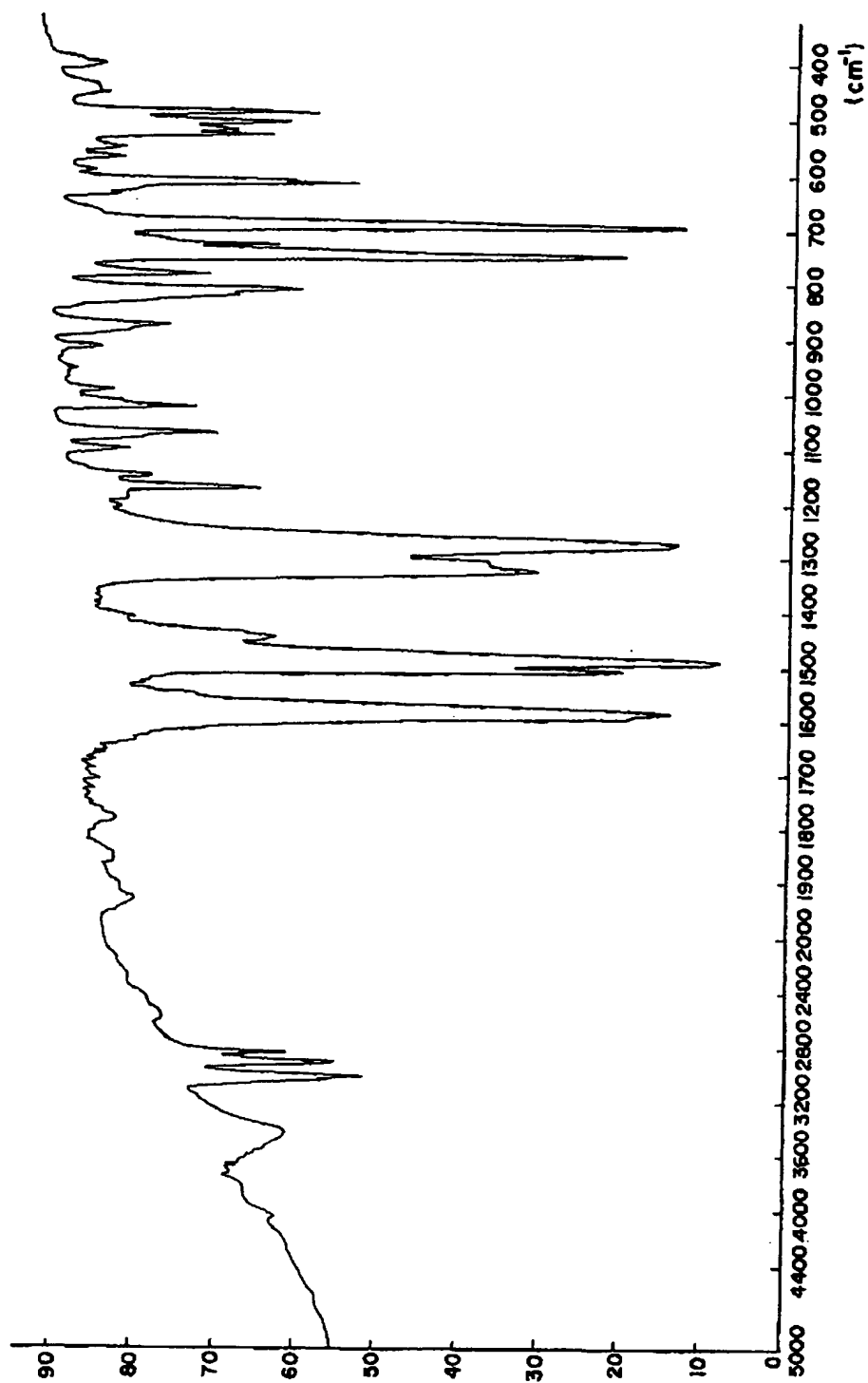
【第4図】



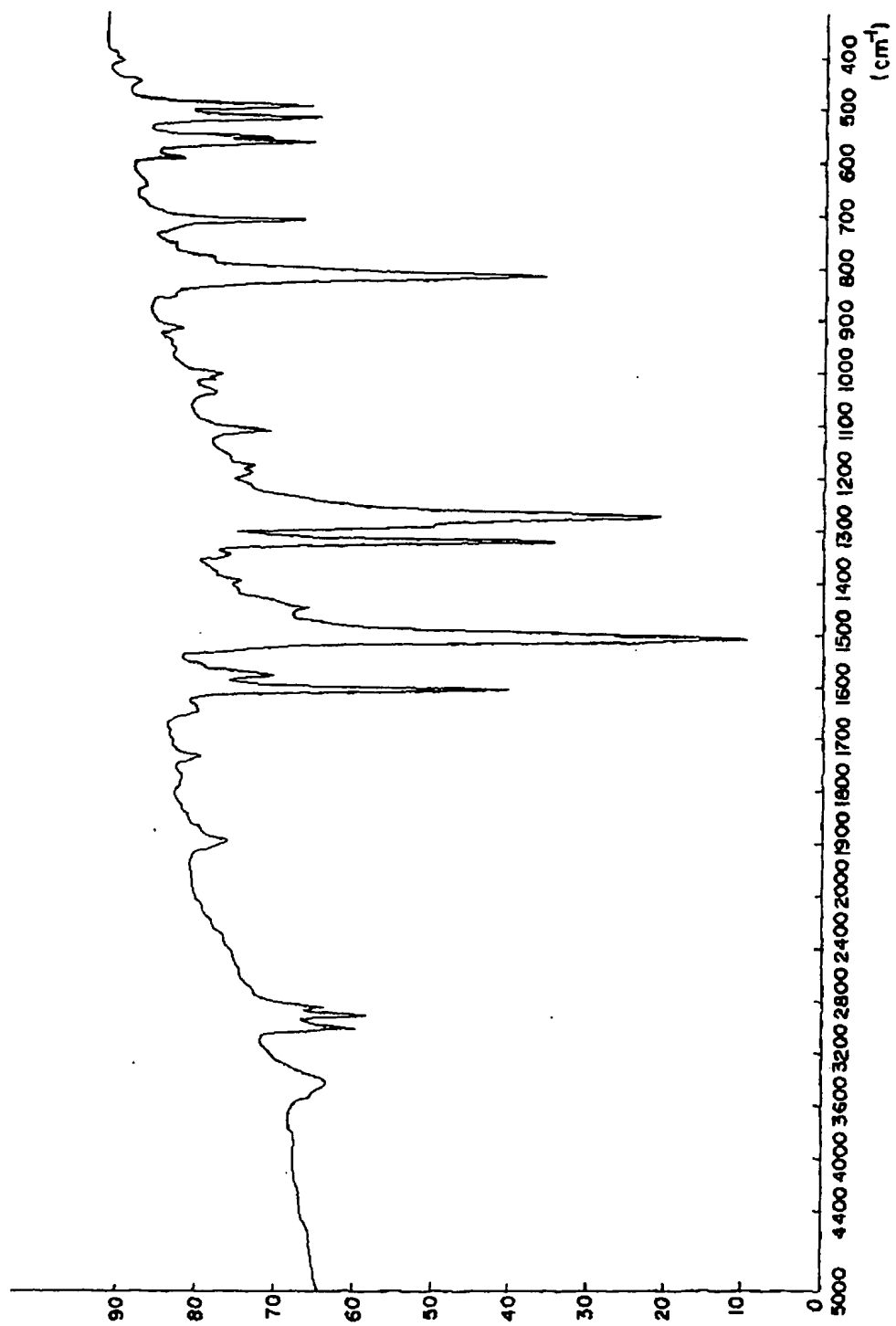
【第 5 図】



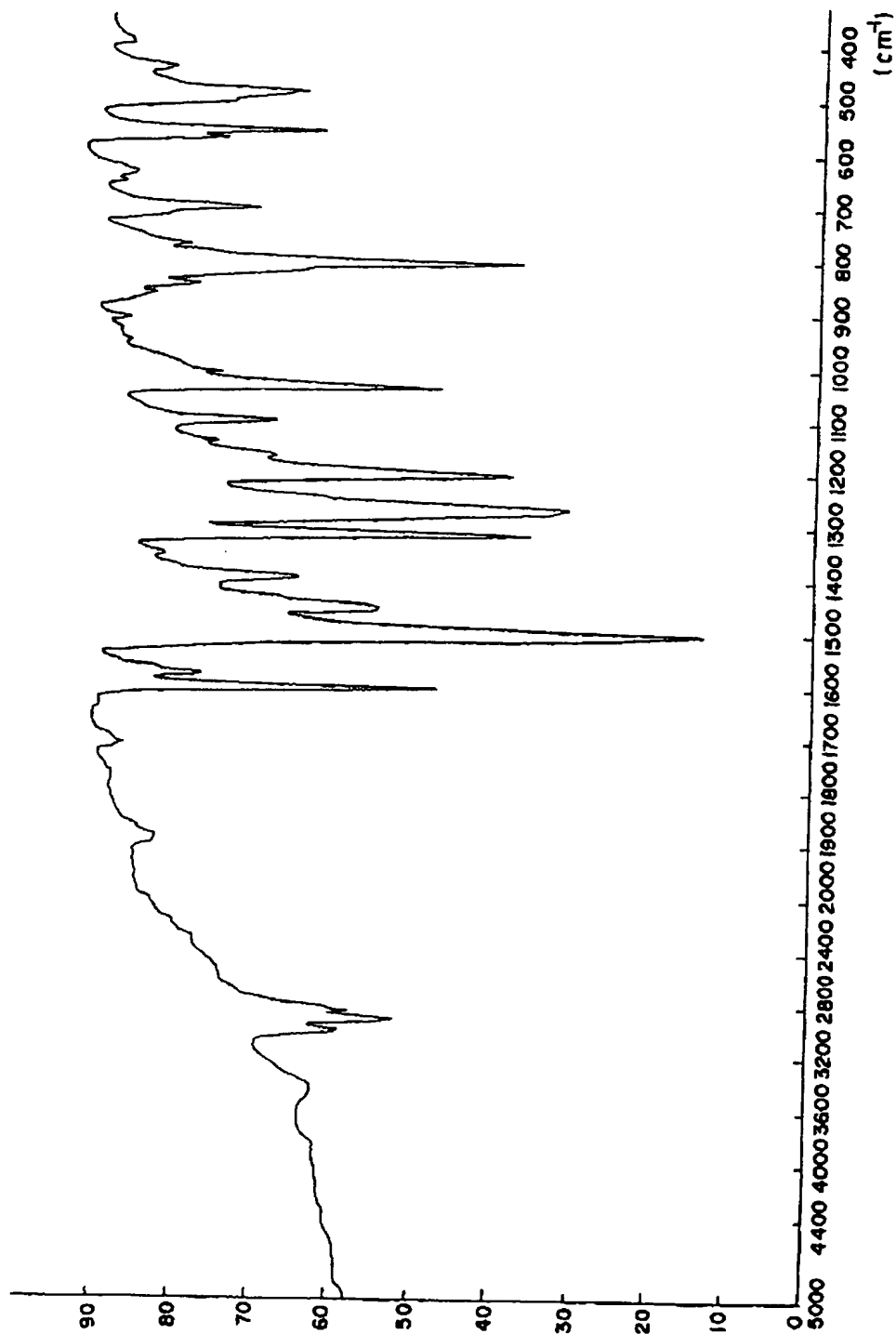
【第 6 図】



【第 7 図】



【第 8 図】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 7 D 209/56  
C 0 9 B 57/00

識別記号 庁内整理番号

F I  
C 0 7 D 209/56  
C 0 9 B 57/00

技術表示箇所

B

(15)

特許-2529299

G 0 3 G 5/06

3 2 0

G 0 3 G 5/06

3 2 0

